

61

Int. Cl.:

C 07 c, 43/28

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.: 12 q, 14/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 150 955

Aktenzeichen: P 21 50 955.7

Anmeldetag: 13. Oktober 1971

Offenlegungstag: 19. April 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung: Fluorhaltige Benzylchloride

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning;
6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Ertel, Hartmut, Dr., 6238 Hofheim;
Kluge, Friedhelm, Dr., 6230 Frankfurt;
Heubach, Günther, Dr., 6233 Kelkheim

DT 2150955

FARBWERKE HOECHST AG vormalig Meister Lucius & Brüning

Aktenzeichen:

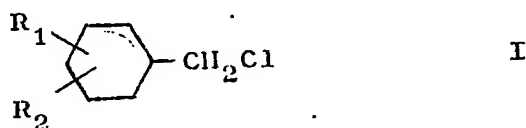
Dr.BE/1e

Datum: 12. Oktober 1971

HOE 71/F 272

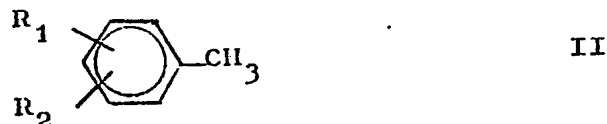
Fluorhaltige Benzylchloride

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel



in der R_1 eine Halogenalkoxy-Gruppe mit $n = 1, 2$ oder 3 C-Atomen und $2n$ Fluor- und/oder Chloratomen, deren α -C-Atom zwei Fluor- atome gebunden hält, und R_2 Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen der Formel



in der R_1 und R_2 die Bedeutung wie in Formel I haben, unter radikalischen Bedingungen der Chlorierung mit gasförmigem Chlor bei Temperaturen von 100 bis 180°C unterwirft.

Diese Seitenkettenschlorierung läßt sich nach an sich bekannten Verfahren in Gegenwart von Radikalbildnern wie Peroxiden, z.B. Benzoylperoxid, Triacetonperoxid, Lauroylperoxid, Acetylcyclohexansulfonylperoxid oder Azoisobutyronitril oder Bleitetraäthyl durchführen. Sie kann bevorzugt auch unter Aktivierung durch

Lichtstrahlen, vorzugsweise ultraviolette Lichtstrahlen, erfolgen. Die Chlorierung kann auch in einem der üblichen Lösungsmittel wie Chlorbenzol oder Dichlorbenzol vorgenommen werden.

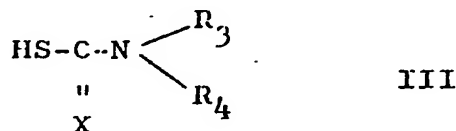
Die eingesetzte Chlormenge kann bis zu 1 Mol pro Mol der Verbindung der Formel II betragen, da die Reaktionsprodukte destillierbar sind und von höherchlorierten Anteilen getrennt werden können. Vorzugsweise werden jedoch nur 0,4 bis 0,7 Mol Chlor eingesetzt.

Die Reaktionstemperatur kann 100 bis 180°C betragen, bevorzugt ist der Bereich von 140 bis 160°C.

Die Ausgangssubstanzen der Formel II werden in an sich bekannter Weise (J. Lichtenberger und A.M. Geyer, Bull. soc. chim. France 1957, S. 581) aus den entsprechenden Kresolen durch Umsetzung mit entsprechenden Olefinen oder mit Difluorchlormethan in Gegenwart von Alkali erhalten. Verbindungen der Formel II sind, soweit noch nicht in der Literatur bekannt, mit ihren Siedepunkten in der Tabelle I aufgeführt.

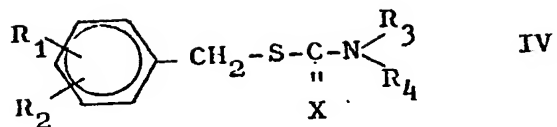
Das Ergebnis des Verfahrens nach der Erfindung ist überraschend, da es bekannt ist (H. Hahn, Chem. Ber. 96 (1963) S. 48), daß man unter den Bedingungen der Seitenkettenchlorierung aus Phenylfluoralkyläthern, die noch ein Wasserstoffatom an der Fluoralkylgruppe tragen, Phenyl-perhalogenalkyläther erhält.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind wichtige Zwischenprodukte, die z.B. durch Umsetzung mit Salzen von Thio-carbaminsäuren der Formel



in der X Sauerstoff oder Schwefel und R₃ und R₄ Alkylreste mit 1 - 3 C-Atomen bedeuten, in wertvolle Herbizide der allgemeinen

Formel



überführt werden können.

Als derartige Salze eignen sich solche von organischen oder anorganischen Basen, wie die Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Pyridinium- oder Triäthylammoniumsalze.

Beispiel:

2131 g (9,5 Mol) 4-(1',1',2'-Trifluor-2'-chloräthoxy)-toluol werden auf 150° bis 160°C erhitzt. Ab 120°C wird unter Belichtung Chlor eingeleitet, wobei Chlorwasserstoff entsteht. Die Hauptmenge an Chlor wird bei der Reaktionstemperatur zwischen 150° und 160°C zugegeben. Der sich in kräftigem Strome entwickelnde Chlorwasserstoff wird über einen Wasserkühler einer mit Wasser gefüllten Vorlage zugeführt und dort absorbiert. Die Chloreinleitung wird so lange fortgesetzt, bis in der Vorlage eine Gewichtszunahme von 176 g (HCl) festzustellen ist. Das Chlorierungsprodukt wird fraktioniert destilliert.

Man erhält 1193 g (5,3 Mol) Ausgangsmaterial, Sdp. 83°C/9 Torr und 1036 g (4,0 Mol) 4-(1',1',2'-Trifluor-2'-chloräthoxy)-benzylchlorid, Sdp. 122°C/10 Torr. Die Ausbeute beträgt 95 %, bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial.

Analog diesem Beispiel lassen sich weitere Verbindungen der Formel I herstellen, die in Tabelle II mit ihren Siedepunkten aufgeführt sind.

309816/1137

Tabelle I

Verbindung	Kp. °C/Torr
1) <chem>CC1=CC=CC=C1OCCF</chem>	64-65/22
2) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCCF</chem>	72/21
3) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCC(F)Cl</chem>	74-76/7
4) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCC(F)Cl</chem>	67-69/0,35
5) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCC(F)C(F)F</chem>	63-64/10
6) <chem>CC1=CC=CC=C1C(=C)OCCF</chem>	69-70/30
7) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCCF</chem>	72/22
8) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCC(F)Cl</chem>	72-73/7
9) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCC(F)Cl</chem>	56-58/0,05
10) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCC(F)C(F)F</chem>	63-65/10
11) <chem>CC1=CC=CC=C1C(=C)OCCF</chem>	50-51/15
12) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCC(F)Cl</chem>	76-78/10
13) " <chem>CC1=CC=CC=C1OCCF</chem>	71/27
14) <chem>CC1=CC=CC=C1C(=C)OCC(F)Cl</chem>	74/0,35
15) <chem>CC1=CC=CC=C1C(=C)OCC(F)C(F)F</chem>	73-74/8
16) <chem>CC1=CC=CC=C1C(=C)OCC(F)Cl</chem>	89-91/1,0

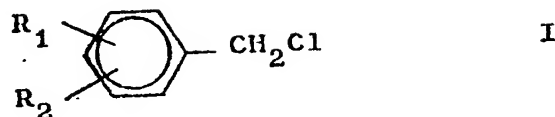
Tabelle II

Verbindung	Kp. °C/Torr
1) $\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$	98-100/10
2) " $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	104-105/14
3) " $-\text{CF}_2\text{CFClH}$	121-122/10
4) " $-\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$	98-100/0,5
5) " $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$	65-68/0,4-0,5
6) $\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$	92-96/10
7) " $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	104-107/13-14
8) " $-\text{CF}_2\text{CFClH}$	80-84/0,4-0,5
9) " $-\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$	158-160/21
10) " $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$	102-104/9
11) $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$ CH_2Cl	95-98/14
12) $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CFClH}$ CH_2Cl	112/10
13) $\text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ Cl	109/0,3
14) $\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ CH_3	60-63/0,2
15) $\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ CH_3	112-115/0,4
16) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ CH_2Cl	60-63/0,2
17) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ CH_2Cl	112-115/0,4

309816/1137

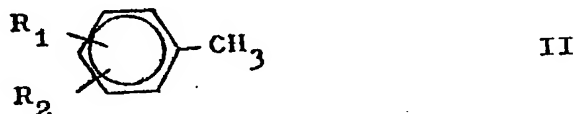
Patentansprüche:

1.) Verbindungen der Formel



in der R_1 eine Halogenalkoxygruppe mit $n = 1, 2$ oder 3 C-Atomen und $2n$ Fluor- und/oder Chloratomen, deren α -C-Atom 2 Fluoratome gebunden hält,
 R_2 Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I in Anspruch (1), dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



in der R_1 und R_2 die Bedeutung wie in Formel I haben, unter radikalischen Bedingungen der Chlorierung mit gasförmigem Chlor bei Temperaturen von 100 bis 180°C unterwirft.